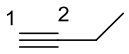
Alkine

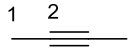
Bei der Benennung wird die Endung „an“ des Alkans durch „in“ ersetzt.

Ethan → Ethin (Trivialname Aceylen)
Propan → Propin

Die Position der Dreifachbindung wird durch eine Nummer angezeigt. Nach der radikofunktionellen Nomenklatur können Alkine auch als substituierte Acetylene bezeichnet werden (z. B. Dimethylacetylen).



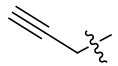
1-Butin



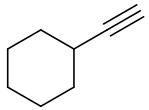
2-Butin
Dimethylacetylen

Ungesättigte Seitenketten werden als Alkinyl-Reste bezeichnet.

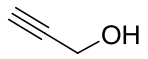
Ethinyl-



2-Propinyl-
Propargyl-

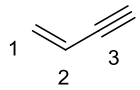


Ethinylcyclohexan



2-Propin-1-ol
Propargylalkohol

Liegen Doppel- und Dreifachbindungen in einem Molekül in äquivalenten Positionen, so erhält die Doppelbindung die niedrigere Nummerierung!



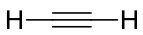
But-1-en-3-in
(Vinylacetylen)

Alkine

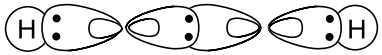
Bindungsverhältnisse in Alkinen:

Alkine enthalten als zentrales Strukturelement eine C-C-Dreifachbindung, beide Kohlenstoffatome sind sp-hybridisiert.

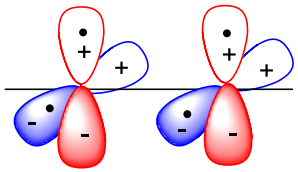
Ein sp-hybridisiertes C-Atom besitzt 2 sp-Orbitale sowie 2 p-Orbitale.



Ethin

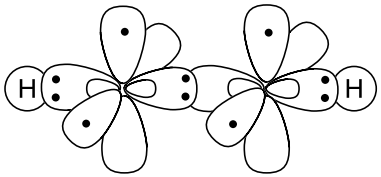


σ-Grundgerüst



zwei zusätzliche π-Bindungen

Daraus folgt: Alkine sind linear.

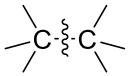
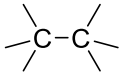
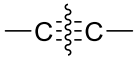
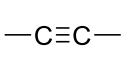


Eine Dreifachbindung setzt sich aus einer σ– und zwei π-Bindungen zusammen. Die beiden π-Bindungen stehen orthogonal zueinander.

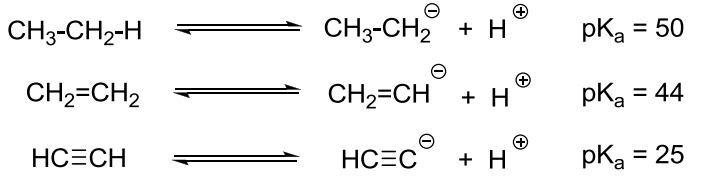
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Alkine

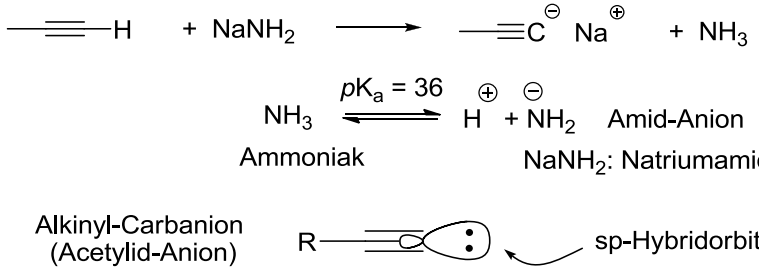
thermodynamische Stabilität von Alkinen

Dissoziationsenergien:		C-C-Bindungslängen:	
	348 kJ/mol		154 pm
	611 kJ/mol		134 pm
	837 kJ/mol		120 pm

Acidität terminaler Alkine



Zur Deprotonierung terminaler Alkine genügen starke Basen, z.B. Natriumamid.

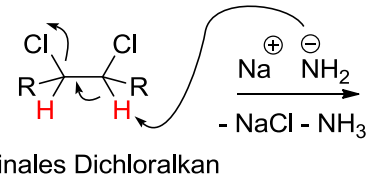


Terminale Alkine besitzen eine deutlich höhere C-H-Acidität als Alkene und Alkane. Ursache dafür ist die steigende Elektronegativität des Kohlenstoffs in Abhängigkeit der Hybridisierung ($sp^3 < sp^2 < sp$).

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

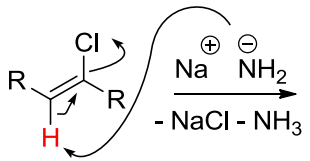
Darstellung von Alkinen

1.) doppelte Eliminierung von Halogenwasserstoff

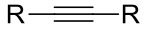


vicinales Dichloralkan

Vicinus = Nachbar (beide Cl-Atome an benachbarten C-Atomen gebunden)

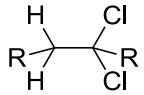


Zwischenprodukt Chloralken



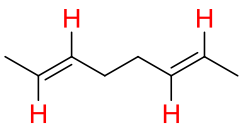
$NH_2^{\ominus}$ ist die sehr starke Base zum Deprotonieren

Die gleiche Reaktion läuft auch mit einem geminalen Dichloralkan ab.

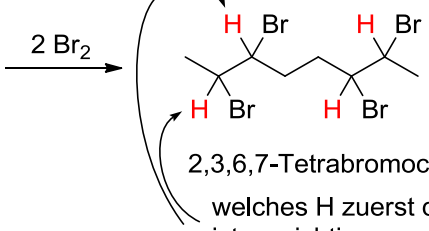


Geminus = Zwilling (beide Cl-Atome am selben C-Atom gebunden)

2.) Halogenierung von Alkenen und doppelte Eliminierung von Halogenwasserstoff



2,6-Octadien



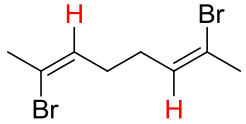
2,3,6,7-Tetrabromoctan

welches H zuerst deprotoniert wird, ist unwichtig

Eliminierung von 2 Äq. "HBr"

2 $NaNH_2$

- 2 NaBr, - 2 NH_3

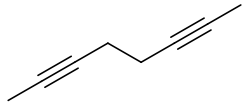


Zwischenprodukt (z.B. dieses)

Eliminierung von 2 Äq. "HBr"

2 $NaNH_2$

- 2 NaBr, - 2 NH_3

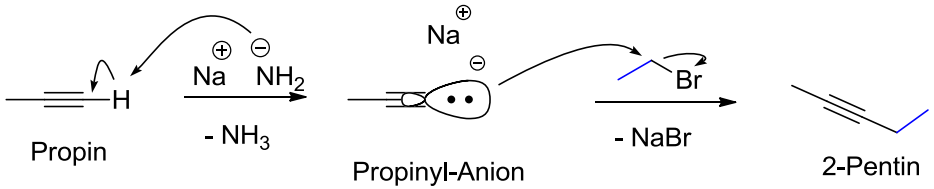


2,6-Octadiin

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Alkinen

3.) aus terminalen Alkinen durch Alkylierung

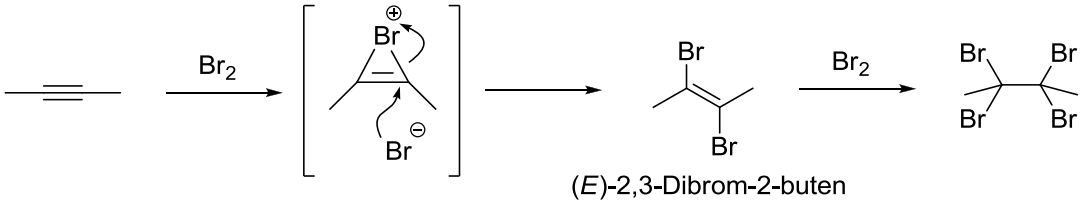


nucleophile Substitution des Broms durch das Acetylid-Anion nach S_N2

Alkinyl-Anionen sind sehr gute Nucleophile, da sie sterisch kaum gehindert sind (sehr schlank durch die fehlenden Substituenten am C-Atom und den linearen Bau).

Reaktionen von Alkinen

1.) Stereoselektivität der elektrophilen Addition von Halogenen



(*E*)-2,3-Dibrom-2-buten

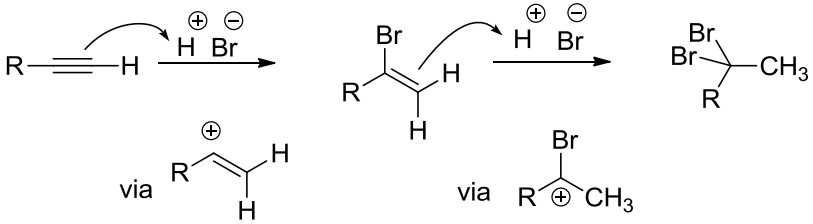
Die Addition läuft ebenfalls über ein cyclisches Bromoniumion ab, so dass nach der Addition des 1. Äquivalents Brom das (*E*)-Dibromalken entsteht.

⟶ *anti*-Addition

Da die beiden π-Bindungen orthogonal angeordnet sind, reagieren sie auch unabhängig voneinander.

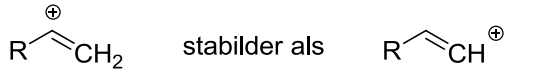
Die elektrophile Addition erfolgt wieder zweifach (ließe sich auf der Stufe des 1,2-Dibromalkens anhalten).

2.) Regioselektivität bei der Addition von Halogenwasserstoff



das Bromatom kann die positive Ladung auch durch Mesomerie stabilisieren

Auch hier gilt die Markownikow-Regel, die im ersten Teilschritt erfolgende Addition von H^+ erfolgt so, dass sich das stabilere Kation bildet.



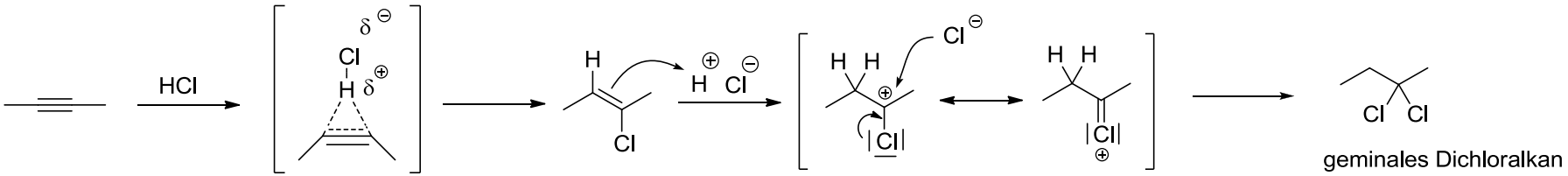
sekundäres Alkenylkation

primäres Alkenylkation

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Reaktionen von Alkinen

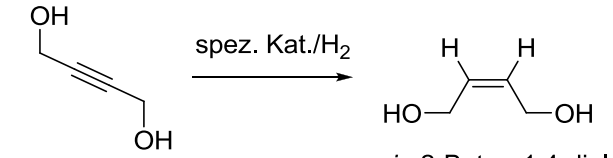
Stereoselektivität beim ersten Additionsschritt von Halogenwasserstoff



postulierter π-Komplex | *anti*-Addition | vermutete Stabilisierung des Carbeniumions durch die freien Elektronenpaare des Chlor-substituenten (+M-Effekt) | geminales Dichloralkan

Bei internen Dreifachbindungen kann die bevorzugte bzw. ausschließliche Bildung der geminalen Dihalogenalkane dadurch erklärt werden, dass der bereits eingeführte Halogensubstituent bei der 2. Addition die Regioselektivität dadurch bestimmt, dass er das gebildete sekundäre Carbeniumion durch Mesomerie stabilisiert.

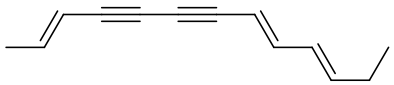
3.) Hydrierung



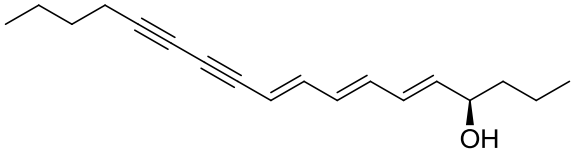
2-Butin-1,4-diol | *cis*-2-Buten-1,4-diol

Normalerweise verläuft die Hydrierung von Alkinen glatt bis zu Alkanen, mit einem speziellen Katalysator lässt sich die Addition von Wasserstoff auf der Stufe des Alkens anhalten. Die Addition erfolgt wieder *syn*-selektiv zum *cis*-Alken.

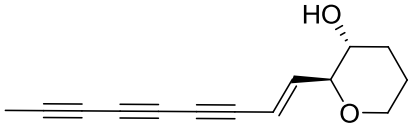
Natürlich vorkommende Alkine



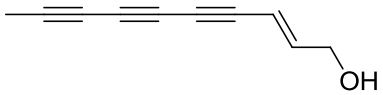
Aethusin, Giftstoff aus Hundspetersilie
Aethusa cynapium



Cicutoxin, Giftstoff aus dem Giftigen Wasserschierling *Cicuta virosa*,
nicht zu verwechseln mit dem Gefleckten Schierling *Conium maculatum*



Ichthyothereol, giftig für Fische,
aus einer Pflanze im Amazonasgebiet



Dehydromatricarianol,
von Pilzen produzierter Metabolit